

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-228466

(43)Date of publication of application : 11.09.1990

(51)Int.Cl.

C23C 8/18
C21D 9/56

(21)Application number : 01-048357

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 28.02.1989

(72)Inventor : SHIOZAKI MORIO
INOKUCHI TAKAAKI
ODA MASAHIKO
SHIMAZU TAKAHIDE
NISHIURA KAZUO

(54) BLACKENING TREATMENT FOR COLD ROLLED STEEL SHEET

(57)Abstract:

PURPOSE: To easily form a blackened film free from peeling at the time of press working by carrying out blackening treatment simultaneously with recrystallization annealing in the final annealing line of a cold rolled dead-soft carbon steel sheet at the time of producing a blackened inner shielding material for the internal part of a color cathode-ray tube.

CONSTITUTION: An extra thin sheet of 0.10-0.25mm thickness composed of a dead-soft carbon steel having a composition containing, by weight, $\leq 0.005\%$ C, $\leq 2.0\%$ Si, $\leq 0.3\%$ P, 0.1-1.0% Mn, $\leq 0.01\%$ S, $\leq 0.01\%$ Al, and $\leq 0.01\%$ N is produced by means of cold rolling and then continuously annealed. At the time of this continuous annealing, in the course of temp. rise up to 300-750° C, a part or the whole of the atmosphere is regulated to an oxidizing atmosphere containing O₂, CO₂, H₂O, etc., and, while annealing the steel sheet, an oxide film composed principally of Fe₃O₄ is formed on the surface. Subsequently, soaking treatment is applied to the above sheet at $\geq 650^\circ$ C by switching the above atmosphere to a nonoxidizing atmosphere composed principally of inert gas, such as N₂ and Ar, and containing trace amounts of O₂ and CO₂ and then the above sheet is cooled, by which the blackened film composed principally of FeO and excellent in adhesive strength can be formed.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-228466

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)9月11日

C 23 C 8/18
C 21 D 9/56

1 0 1 B

7371-4K
7371-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 冷延鋼板の黒化処理方法

⑯ 特 願 平1-48357

⑰ 出 願 平1(1989)2月28日

⑱ 発 明 者 塩 崎 守 雄 兵庫県姫路市広畑区富士町1 新日本製鐵株式会社広畑製
鐵所内

⑲ 発 明 者 井 ノ 口 喬 彬 兵庫県姫路市広畑区富士町1 新日本製鐵株式会社広畑製
鐵所内

⑳ 発 明 者 織 田 昌 彦 兵庫県姫路市広畑区富士町1 新日本製鐵株式会社広畑製
鐵所内

㉑ 発 明 者 島 津 高 英 兵庫県姫路市広畑区富士町1 新日本製鐵株式会社広畑製
鐵所内

㉒ 出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

㉓ 代 理 人 弁理士 茶野木 立夫

最終頁に続く

明 細 書

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は黒化処理を施す必要のある冷間鋼板、例えばカラーTVブラウン管(受像管)用磁気シールド材(マスクフレーム、シャドウマスクインナーシールド、アウトシールドなどで構成される)のうち、ブラウン管内部にあって電子線の通過方向に対し、側面から覆うように配置されるインナーシールド材の黒化処理方法に関する。

(従来の技術)

例えば、カラーTVブラウン管の基本構成は、電子銃と電子ビームを映像に変える螢光面から成り立ち、さらには電子ビームが地磁気により偏向されることを防ぐ磁気シールド材が内部を覆っている。磁気シールド材に要求される特性は、地磁気(約0.30eの微小磁界)の磁界における高い透磁率である。

また、消磁特性を良くするため、消磁コイルの巻数や電流低減の目的で保磁力Hcが小さいことも要求される。また、透磁率と保磁力の測定値に

1. 発明の名称

冷延鋼板の黒化処理方法

2. 特許請求の範囲

1. 冷延鋼板を連続焼鈍する際に、300~750℃まで昇温する過程で、一部または全部を酸化性ガス雰囲気とし、表面にFe₃O₄が主体の酸化膜をまず形成せしめた後、非酸化性ガス雰囲気に切り替え、850℃以上の均熱処理を実施後、非酸化性ガス雰囲気で冷却することにより、最終的にFeOが主体の密着性に優れた黒化皮膜を有する冷延鋼板の製造方法。

2. 重量%でC≤0.005%、Si≤2.0%、P≤0.3%、Mn:0.1~1.0%、S≤0.01%、Al≤0.01%、N≤0.01%、残部不可避免的成分及び鉄よりなるカラーTVブラウン管用インナーシールド素材用冷延鋼板である特許請求の範囲第1項記載の冷延鋼板の黒化処理方法。

特開平2-228466 (2)

は、強い相関があるため、通常は測定が容易な保磁力でシールド性を代表させることが多い。

ブラウン管内部にあって電子線の通過方向に対し側面から覆うように配置されるインナーシールド材は、磁気シールド材として重要である。

インナーシールド材の板厚は通常0.10~0.25mmの極薄鋼板であり、この素材(コイル)は、加工業者でビード形成や折り曲げのプレス成形された後、800℃前後の温度で N_2 と露点温度が約40℃のガス雰囲気中で、黒化処理されTV部品とされるのが普通である。

この黒化膜の構造は、 Fe_3O_4 である。黒化処理の目的は錆の防止と、シャドウマスクの温度上昇抑制のための熱放散性向上である。

また、黒化処理を省略する目的で鍍金を施した鋼板も市販されている。

従来の黒化処理技術として一般に知られているものとしては、米国特許第2,543,710号公報のように、熱処理冷却過程で黒化処理(ブルーイング処理)する方法、特開昭63-181128号公報などの

ように熱処理全体のサイクルで黒化処理を施す方法などがある。

(発明が解決しようとする課題)

これらの黒化処理は作業コストがかかる上に、殆どがバッチ焼鈍のため黒化膜の不均一性が絶えず問題となってきた。また、鍍金も製造コスト上の懸点があった。

本発明は上記の点に鑑み、例えば、インナーシールド素材製造側の最終焼鈍ラインで、再結晶焼鈍と同時に黒化処理も施す技術を提供する。すなわち、プレス加工後の黒化処理工程を省略することである。

この技術が現在まで実現されなかった理由は、従来の黒化膜が、プレス加工で剥がれることである。このため本発明の具体的な課題は、プレス加工時に剥がれの無い黒化膜形成技術の開発にある。

また、本発明は保磁力が1.20e以下の優れたシールド性能を持つ、黒化処理を施したインナーシールド材をも提供するものである。

(課題を解決するための手段)

本発明は冷延鋼板を連続焼鈍する際に、300~750℃まで昇温する過程で、一部または全部を酸化性ガス雰囲気とし、表面に Fe_3O_4 が主体の酸化膜をまず形成せしめた後、非酸化性ガス雰囲気に切り替え、850℃以上の均熱処理を実施後、非酸化性ガス雰囲気で冷却することにより、最終的に FeO が主体の密着性に優れた黒化皮膜を有する冷延鋼板の製造方法であり、重量%で $C \leq 0.005\%$ 、 $Si \leq 2.0\%$ 、 $P \leq 0.3\%$ 、 $Mn: 0.1 \sim 1.0\%$ 、 $S \leq 0.01\%$ 、 $Al \leq 0.01\%$ 、 $N \leq 0.01\%$ 、残部不可避免的成分及び鉄よりなるカラーTVブラウン管用インナーシールド素材である冷延鋼板の黒化処理方法である。

まず、酸化膜の構造についてラボ実験した結果について第1表に示す。

素材としては冷延鋼板の成分、 $C: 0.003\%$ 、 $Si: 0.01\%$ 、 $Mn: 0.35\%$ 、 $S: 0.008\%$ 、 $Al: 0.007\%$ 、 $N: 0.002\%$ を用いた。

この試料を、まず800℃×30秒間熱処理し、次

いで直ぐに800℃×30秒間熱処理した後、約40℃/secで冷却した。酸化膜構造は、各段階より急冷した試料を用いて、X線回折により調べた。

黒さ程度は肉眼での判定で、 Fe_3O_4 は青っぽく、 FeO は黒、 Fe_2O_3 は赤っぽくなるが、より黒に近いものを○とした。密着性は加工に対する判定で、折り曲げ加工(曲率半径0.5mm)およびビード加工(幅5mm、押し込み3mm)後の酸化膜剥がれ状況を見た。

以下、実験例毎に説明する。

例1は、インナーシールド材に於ける従来の黒化処理方法にはほぼ同じ熱処理条件であるが、 Fe_3O_4 が主体の酸化膜が形成される。この鋼板に対して曲げ加工やビード加工を行うと、加工部から酸化膜が剥がれた。このことが、従来、プレス加工の前に黒化処理を実施することが出来なかった理由である。

また、従来から良く実施されている、冷却時に酸化させる方法(例2)によると Fe_3O_4 膜ができたが、加工に耐える密着性を持つものが得ら

特開平2-228466 (3)

れなかった。№3の800℃で酸化膜形成を防止し、800℃で酸化させる実験では、FeO膜が形成したが、酸化膜の密着性が非常に悪く、軽い曲げでも薄片状に酸化膜が剥がれた。

一方、№4の本発明方法、即ち、800℃で一度形成させた Fe_3O_4 を、高温で相変態させて造ったFeO主体の酸化膜付き鋼板を、曲げとビード加工を実施しても剥がれの問題は全く無かった。

№5の800℃でも800℃でも酸化させて実験するとFeOが形成されるものの、炉から鋼板試料を取り出した時点で既に、一部の酸化膜が剥離していた。

Fe_2O_3 についてはより強い酸化雰囲気で形成することが出来たが、皮膜の緻密性が悪過るため使うことが出来ない(№6)。なお、№7の実験では、800℃で酸化させた後、800℃で酸化防止して更に、冷却中に酸化させたが、800℃で形成されたFeOが冷却の酸化によって、一部または全部が Fe_3O_4 に変化したため、目標の密着性が得られなかった。

上述の如く、低温で形成させた酸化膜 Fe_3O_4 を、高温で相変態させたFeOをそのまま冷却した酸化膜FeOが、加工後の密着性に特異的に優れた性質を持ち、更に風さ程度も良いことが分かった。

以下、この条件を更に詰めたので、発明の構成要件に沿って詳述する。

なお、本発明のポイントである Fe_3O_4 が相変態したFeOが加工変形を受けても剥がれない理由は未だ明確でないが、変態時の酸素原子放出が空孔生成することに関連しての効果ではないかと推定している。

まず、鋼板の酸化の温度は300～750℃の一部または全部が必要で、酸化時間は5～300秒が望ましい。300℃未満では、酸化膜が薄くムラが出来、耐錆性が落ちる。一方、750℃を超えると密着性が劣化する。

また、時間が5秒未満になると、酸化に要する時間が短すぎ、均質な膜が得られない。時間を長くする分には、酸化膜の品質上の問題は殆どない

表 1

実験 №	雰囲気		酸化膜形成の酸化	酸化膜の密着性	備考
	800℃	冷却			
1	酸化	非酸化	Fe_3O_4	△	比較例(通常)
2	非酸化	酸化	Fe_3O_4	△	比較例(通常)
3	非酸化	酸化	FeO	○	比較例
4	酸化	非酸化	$Fe_3O_4 \rightarrow FeO$	○	本発明例
5	酸化	酸化	$Fe_3O_4 \rightarrow FeO$	○	比較例
6	強酸化	強酸化	$Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$	×	比較例
7	酸化	非酸化	$Fe_3O_4 \rightarrow FeO-Fe_3O_4$	△	比較例

が、経済的な面から300秒程度が上限である。

酸化性ガス雰囲気については、とくに限定するものでないが、以下の条件が好ましい。

酸化性ガス雰囲気とは、 O_2 :0.2～21容量%、 CO_2 :2～25容量%または H_2O :露点で10～60℃の1～3種を利用し、残りを N_2 またはArなどの不活性ガスとするか、還元性ガスの H_2 、COなども可能である。但し、 H_2 、COを用いる場合は PH_2O/PH_2 が0.25以上、 PCO_2/PCO が1.2以上が、それぞれ酸化のために必要である。

O_2 、 CO_2 と H_2O の数量の限界値に関してであるが、全て下限を下回ると、酸化膜の平均厚みが0.5μm以下と薄すぎて、耐錆性が劣化すると共に、酸化膜のない部分が発生するため問題となってくる。一方、上限を超えると、酸化膜の地鉄に対する密着性が劣化し、プレス加工時に酸化膜剥がれが起き易い。

なお、 O_2 は21%を超えて制御しようとする、 O_2 ガスを炉内に投入する必要がある、工業

特開平2-228466 (4)

的には難があるため21%以下が好ましい。

工業的には、直火バーナーで加熱するのが簡便で、 O_2 、 H_2O 、 CO_2 を併用することが出来る。この時に、3種の酸化性ガス分量の少なくとも1種が、上記容量%範囲に入っていることが望ましい。

以上の如く鋼板表面は300~750℃で酸化され Fe_3O_4 が形成されるが、その後、更に高温まで昇温させ、 FeO に変態させる必要があるが、この時は非酸化性雰囲気中で焼鈍される。なぜなら750℃以上の高温での均熱時に鋼板が追加酸化されると、酸化膜の密着性が著しく劣化するためである。また、 Fe_3O_4 を FeO に変態させるには650℃以上の温度が必要である。

ここで、非酸化性雰囲気とは、 N_2 または Ar などの不活性ガスを主成分とし、酸化性ガスの O_2 が0.2%未満、 H_2O が露点換算で10℃以下で、且つ CO_2 が2%未満であることが望まれる。または、 CO 、 H_2 などの還元性ガスを含んでも良いが、 PH_2O/PH_2 が0.25未満、 $PCO_2/$

PCO が1.2未満であることが好ましい。理由は、高温での追加酸化を抑制させるためである。

なお、逆焼焼鈍炉の構造によっては予熱帯と加熱帯、または加熱帯と均熱帯の間の雰囲気を通断するために、ゾーン毎に炉が離れているケースがある。この時に、鋼板がそれらの炉の分離部分で、短時間ではあるが直接大気に触れるケースがある。この時の酸化については、750℃以下の温度であれば殆ど問題にはならない。

冷却の時の雰囲気は、均熱と同じ非酸化性ガスとすることによって酸化を防がねばならない。冷却時に生成する酸化物は、密着性の悪い Fe_3O_4 のためである。なお、冷却速度も配慮が必要で10℃/sec以上が望ましい。10℃/secより遅いと Fe_3O_4 に再び変態するためである。

ところで、雰囲気を上記酸化ガス組成に調整し、鋼板の温度を300~750℃まで5~300秒で昇熱した後に、試料を急冷してX線回折により酸化膜の構造を調べると、90%以上が Fe_3O_4 （残量が FeO と Fe_2O_3 ）であった。

しかし、これを非酸化性雰囲気中で650℃以上の温度で均熱すると、 Fe_3O_4 の80%以上が FeO に変態することが、同じX線回折調査で判明した。この FeO を、非酸化性雰囲気中で急速冷却すれば、本発明の目的とする FeO を形成することができる。

本発明の黒化処理の対象は、何ら限定されるものではない。しかし、特に、インナーシールド素材に対して本発明の黒化処理を施した場合には、顕著な効果を発揮する。

即ち、前述の如く、インナーシールド材の黒化処理は、需要家において部品にしたのち実施されているが、これを鉄鋼メーカーで行えば、需要家にとって大きな利益となるためである。

インナーシールド素材のCは、磁気時効の面から0.005%以下とする。Sは打抜性を改善するが、多くなると合金添加コストの問題があるため2.0%以下とする。Pも打抜性を改善するが、0.3%を超えると結晶粒径が小さくなるため問題である。結晶粒径が小さくなると保磁力や透磁率

が劣化する。

なお、打抜性に厳しい客先には必要に応じ、Sは0.1%以上、Pで0.03%以上添加する。Mnは0.1%以下で、MnSの微細析出を生じるので結晶粒成長が悪くなる。従って、0.1%以上必要だが、あまり多くなるとコストの問題があるため上限を1.0%とする。

Aは0.01%以上になると、微細なAN析出が多くなるので0.01%以下にする。但し、Aが0.1%以上になるとANが粗大化して無害となるが、合金コストの問題がある。

またS、Nは、少ないほうが結晶粒成長の面から良く、それぞれ0.01%以下にする。0.10~0.25%に仕上げた冷延鋼板は、最終焼鈍されるが、逆焼炉で処理するほうが良い。なぜなら、バッチ炉の場合、結晶粒成長の目的で、高温に上げると形状不良に成り易いため、形状矯正のための調圧が不可欠となって、圧延歪が保磁力を大きく劣化させるからである。

この最終逆焼焼鈍では、結晶粒径をフェライト

特開平2-228466 (5)

粒度番号(JIS-G0552で規定される)で7番より大きくするべく650℃以上、好ましくは750℃以上の均熱が必要であるが、加工に耐える酸化膜を形成すべく、ヒートパターンおよび雰囲気は、上記のように厳密に制御されなければならない。

なお、このように黒化処理を施した鋼板の表面硬度は、黒化処理をしない鋼板に比べ、当然硬度が上昇するため、逆焼焼鈍側でのピンチロールでの押し紙やオレ、シフなどのトラブルも解消することが出来る。

第1図に、本発明の具体的実施形態の例を模式として示した。

パターンAは、350℃まで酸化させ、その後、 N_2 中で加熱冷却する。パターンBは、350~700℃の昇温過程で酸化し、それ以外の温度範囲を N_2 中で行う。パターンCは、700℃までの昇温過程で酸化させ、その後、 N_2 中で加熱冷却を実施する。

パターンA、B、Cなどいずれも実施可能であり、加工性、耐錆性に良好な酸化膜を有する鋼

板が得られる。なお、酸化性ガスとしては、前述のように O_2 が0.2~21%、 CO_2 が2~25%または H_2O が露点で10~80℃の1種~3種を利用することが可能である。

(実施例)

実施例・1

成分組成が重量%で、C:0.002%、Si:0.8%、Mn:0.3%、P:0.02%、Al:0.002%、N:0.003%、残部を実質的に鉄とする冷延鋼板の0.2mm厚について、第2表の逆焼焼鈍条件を変更する実験を行った。

酸化性ガス雰囲気は、 O_2 が3%、水蒸気が露点で40℃、 CO_2 が9%、COが0.3%で残りを N_2 の雰囲気ガスとし、冷却速度は、約50℃/secとした。

表 2

実施例	昇温時の酸化条件		昇温過程の条件		酸化膜特性		備考
	酸化温度範囲(℃)	酸化時間(秒)	昇温-均熱-冷却(℃/秒)	雰囲気(種%)	耐錆性	密着性	
1	RT~250	15	250→800×120→50	100N ₂	×	○	比較材
2	RT~310	15	310→800×120→50	100N ₂	○	○	本発明材
3	RT~180	40	760→850×10→50	100N ₂	○	×	比較材
4	RT~130	40	740→850×10→50	0.1O ₂ +99.9N ₂	○	○	本発明材
5	RT~180	40	740→850×10→50	0.3O ₂ +99.7N ₂	○	×	比較材
6	RT~130	40	750→850×10→50	30H ₂ +70N ₂	○	○	本発明材
7	RT~500	25	500→850×40→50	4H ₂ +96N ₂	○	×	比較材

注1) —は、本発明範囲。

注2) RTは室温を指す。

注3) 酸化膜特性は、耐錆性(室温2ヶ月放置)と密着性(油半厚0.5mm、90°曲げ)で、それぞれ錆が発生しないものとびり割れのないものを○とした。

実施例1は、酸化温度が低すぎて耐錆性が悪い。本発明材の実施例2、4と6は、耐錆性、密着性に優れた結果となった。実施例3は酸化温度が高すぎて密着性が不良。実施例5は、高温での酸化のため酸化膜の密着性が悪い。実施例7は、均熱温度が850℃未満のため、 Fe_3O_4 酸化膜しか形成されず密着性が悪い。

以上の如く、本発明の構成要件を満たす黒化処理によってのみ、耐錆性と加工密着性を満足する酸化膜を形成することが出来た。なお、実施例1~6の酸化膜構造は、すべて FeO で、実施例7のみ Fe_3O_4 であった。

実施例・2

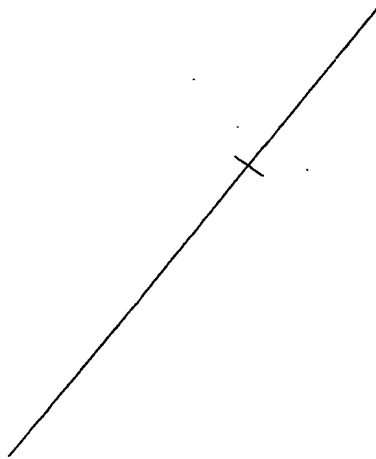
製鋼段階で成分を各種変更(第3表)した逆焼スラブを1200℃で加熱し、仕上温度860℃、巻取速度100℃で、3.0mmの熱延板を造った。次いで、0.15mmまで冷延した。

最終逆焼焼鈍の条件は、昇温過程の室温から600℃までを30秒とし、この間の雰囲気ガスを、 O_2 が1.5%、水蒸気が露点で45℃、 CO_2 が12%、

特開平2-228466 (6)

残りを N_2 の雰囲気ガスとした。

次のさらなる加熱～冷却で $760^{\circ}\text{C} \times 140$ 秒の均熱処理を実施した後、約 $15^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ で冷却したが、この間の雰囲気ガスは、 H_2 が約3%で残り N_2 とした。保磁力の測定は、エプスタイン試料(JIS C2550)で行い、最大磁化力を 100e とした。



第 3 表

実施 例	成 分 (wt%)						保磁力 (Oe)	酸化膜 特 性
	C	Si	Mn	P	S	N		
1	0.003	0.25	0.3	0.12	0.003	0.0085	1.16	O
2	0.005	0.01	0.4	0.01	0.009	0.0020	1.10	O

注) 酸化膜特性は、耐腐蝕性(室温2ヶ月放置)と密着性(曲率半径 0.5mm 、 90° 曲げ)で、それぞれ錆が発生しないものと及び割がれ認められないものをOとした。

実施例1, 2は、保磁力 $\leq 1.20\text{Oe}$ の優れたシールド性と良好な酸化膜特性が得られた。

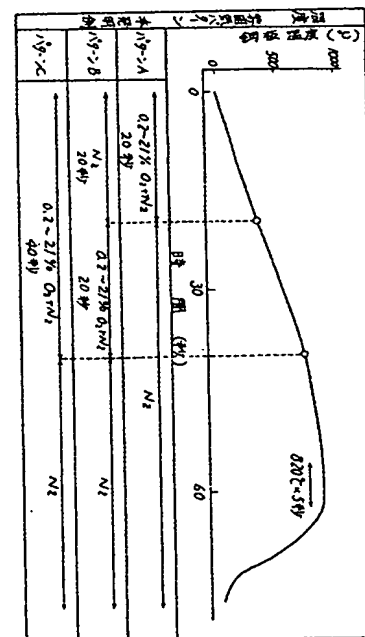
(発明の効果)

以上の如く本発明によれば、加工に耐える優れた密着性を持つ黒化皮膜を有する冷延鋼板が得られると共に、更には、高いシールド性能を持つTVブラウン管用のインナーシールド材を得ることが出来る。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施形態の例のサイクルを示す。

代理人 弁理士 茶野木 立 夫



第 1 図

特開平2-228466(7)

第1頁の続き

⑦発明者 西 浦 和 雄 兵庫県姫路市広畑区富士町1 新日本製鐵株式会社広畑製
鐵所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.